

MODIFIED POLYISOBUTENE AND PREPARATION THEREOF

Publication number: JP3056505

Publication date: 1991-03-12

Inventor: DEITOMARU BENDAA; KURAUSU
BURONSHIYUTERUTO; MARUCHIN FUITSUSHIYAA

Applicant: BASF AG

Classification:

- International: C08F4/14; C08F8/08; C08F8/26; C08F4/00; C08F8/00;
(IPC1-7): C08F8/08; C08F8/26

- European: C08F8/08

Application number: JP19900184377 19900713

Priority number(s): DE19893923527 19890715

Also published as:



EP0410180 (A1)

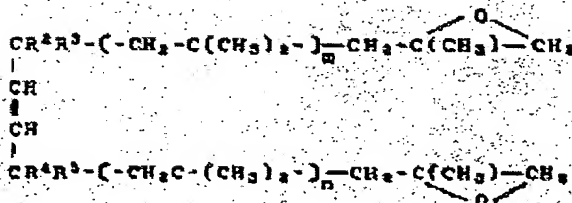
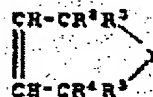
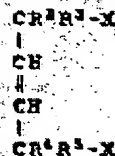
DE3923527 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP3056505

Abstract of corresponding document: EP0410180

Modified polyisobutene of the general formula I in which R<2> to R<5> denotes hydrogen or alkyl or alkoxy, each having 1 to 20 C atoms, and m and n denote a degree of polymerisation of up to 1000.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-56505

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 F 8/08
8/26

識別記号

MGD
MGX

庁内整理番号

6917-4J
6917-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)3月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 変性ポリイソブテン及びその製法

⑯ 特 願 平2-184377

⑰ 出 願 平2(1990)7月13日

優先権主張 ⑱ 1989年7月15日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3923527.0

⑳ 発 明 者	デイトマル・ベンダ	ドイツ連邦共和国シツフアーシュタット・セバスチアン・クナイプ・シュトラッセ 19
㉑ 発 明 者	クラウス・ブロンシュテルト	ドイツ連邦共和国カールスベルク・ガルテンシュトラッセ 26
㉒ 発 明 者	マルチン・フィツシャ	ドイツ連邦共和国ルートヴィヒスハーフェン・エルビンガー・ヴェーク 1
㉓ 出 願 人	ビーエーエスエフ・アクチエンゲゼルシャフト	ドイツ連邦共和国ルートヴィヒスハーフェン・カール・ボツシュ・ストラッセ 38
㉔ 代 理 人	弁理士 矢野 敏雄	外2名

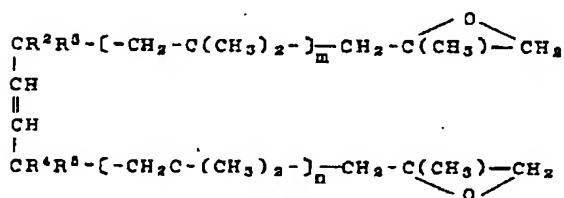
明 細 書

1 発明の名称

変性ポリイソブテン及びその製法

2 特許請求の範囲

1. 一般式 I :

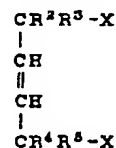


(I)

〔式中 R² ~ R⁵ は、水素又はそれぞれ C-原子 1 ~ 20 個を有するアルキル又はアルコキシを表わしかつ m 及び n は 1000 までの重合度を表わす〕の変性ポリイソブテン。

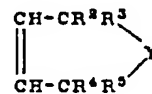
2. 請求項 1 記載の一般式 I のポリマーの製法において、公知の方法でイソブテンを、構造

A :



(A)

の相当するオレフィン又は構造 B :



(B).

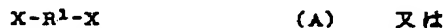
の複素環式化合物〔式中 X は、ハロゲン、アルコキシ又はアルカノイルオキシを表わしかつ Y は酸素又は -OCO- を表わす〕を用い、三塩化ホウ素の存在下で、カルボカチオン性重合させかつ得られたポリイソブテン-(α, ω)-ジハロゲン化物を脱ハロゲン化水素しかつエポキシ化することを特徴とする、請求項 1 記載のポリマーの製法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、イソプタジエンの新規変性ポリマー及びイソプテンのカルボカチオン性重合の反応生成物を脱ハロゲン化水素することにより得られるポリイソプテンの末端二重結合を選択的にエポキシ化することによるその製造に関する〔従来の技術〕

イソプテンのカルボカチオン性重合は、公知方法により一般構造 A 又は B



〔式中 R^1 はオンフィン性基を表わし、 X はハロゲン原子、アルコキシ基又はアルカノイルオキシ基を表わしかつ Y は酸素原子又は OCO -基を表わす〕のオレフィン系開始剤を用いて達成される。共開始剤 (Coinitiator) として BCl_3 が使用される。

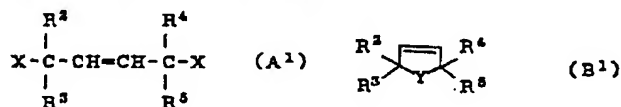
オレフィン系開始剤は、芳香族開始剤に比べ

(1987) に記載されている。

大抵の使用範囲によつて、重合の際に生じる末端基 $-CH_2-C(CH_3)_2CH_2$ は反応性が不十分なので、そのヒドロキシル基、カルボキシル基又はエポキシ基への変換が必要となる。この反応の中心的中間体段階は、 C_1 -末端基を有する前駆体から例えば $X-i$ -ブタノレートを用いる脱ハロゲン化水素により得られる $H_2C=CCH_3-CH_2$ -末端基を有するテレケルである。オレフィン性開始テレケルは、この反応の後に、開始剤から由来する二重結合の他に 2 個の末端二重結合を有する。芳香性開始剤配列を有するテレケルにおけるさらなる反応は、芳香族化合物及び二重結合の異なる反応性により開始剤成分の所での副反応なしに進行する一方で、オレフィン系開始剤構造を有するテレケルにおいては、末端基と共に中心の二重結合も反応してしまうという危険がある。例えば、 O_3O_4 を用いての中心二重結合の分解は、ポリマー・ビュレテン (Polymer Bulletin) 18 巻、433 頁(1987)

で、反応性連鎖末端と開始剤との副反応が避けられるという利点を有する。僅かな反応性に基づき、テレケル (Telechel) の価を激しく減少させるインダン構造は生じない [Polymer Bulletin; 18 巻 123 頁 (1987); 20 巻 221 頁 (1988); 20 巻 229 頁 (1988)]。テレケルの官能性 (つまり反応性連鎖末端分) は、むしろ 2 の予測値に相当する。

本発明は、一般構造 A^1 及び B^1 :



〔式中 $R^2 \sim R^5$ は、それぞれ水素又は C -原子 1~20 個を有するアルキル又はアルコキシであつてよい〕の開始剤化合物を使用する。

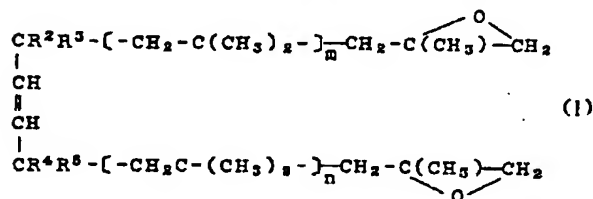
この様な開始剤は、ポリマー・ビュレテン (Polymer Bulletin) 21 巻、5~12 頁及び 125 頁 (1989) 及び 18 巻、433 頁

から公知である。イソプテンのオレフィン系開始テレケルとの反応は、この理由から従来、明らかに文献に記載されていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、オレフィン系開始剤を用いて開始されるイソプテンのオレフィン性末端基を有するテレケルは、選択的に、末端二重結合の所でエポキシ化可能であることが判明した。この際、一般式 I の新規化合物が得られる。

従つて、本発明の目的物は、一般構造 I :



〔式中 m 及び n はそれぞれ重合度を表わし、特に 1000 までの数を表わす〕のイソプテンの変性ポリマーである。開始剤の二価の基 $-CR^2R^3-CH=CH-CR^4R^5$ 中で、 $R^2 \sim R^5$ はそれ

ぞれ水素、それぞれC-原子20個までを有するアルキル又はアルコキシを表わす。

〔課題を解決するための手段〕

このテレケルのエポキシ化は、フーベン-ウエイル(Houben-Weyl), Band VI/3に記載された方法に拠りうる。

エポキシ化剤の反応性は、作用の範囲選択性(Regioelektivität)に何の影響も与えない。しかし殊に好適なエポキシ化剤は、*m*-ブテルペルオキシド及び過酸、例えば過安息香酸及び過ヤ酸である。*m*-ブテルペルオキシドを用いて、エポキシ化を有利に、物質そのもので又は不活性溶剤中で、温度60~120℃で、好適な金属触媒を用いて実施する。

末端基-CH₂-C(CH₃)₂CH₃を有する最初の前生成物を製造するためには、先に記載の構造A¹及びB¹〔式中R²及びR⁶は水素、アルキル及びシクロアルキルを表わし、Xはアルカノイルオキシ、アルコキシ又はハロゲンを表わしかつYは酸素又は-O-COを表わす〕の開始剤が有利で

と主鎖のプロトンでは異なることを認められる(Polymer Bulletin 3巻, 339頁(1980); Polymer Bulletin 21巻, 5頁(1989))。

$\delta = 1.67$ もしくは 1.96 ppmにおける末端メチル基及びメチレン基並びに $\delta = 1.1$ もしくは 1.4 ppmにおける非-末端メチル基及びメチレン基の共鳴の強度比から、平均分子量Mnを計算した。この結果は、ポリイソブテン-校正曲線でのGPC-測定並びに塩素測定により確認された。

オレフィン性末端基を有するテレケル

テレケルの¹H-NMR-スペクトル中に、生じた $\delta = 4.62$ 、 4.85 及び 5.15 ppmで分離されるCH₂=C(CH₃)CH₂-又は(CH₃)₂C=CH-構造を有してよいオレフィン性末端基の信号が表われている。 5.30 ppmにおけるオレフィン系開始配列の信号に対するこの共鳴の強度比から、脱ハロゲン化水素度を測定した。この測定をNMR-テスト結果と一致する塩素測定により補足した。

ある。

置換基(R²~R⁶)としてアルキル基又はシクロアルキル基を有するテレケルは、殊に有利である。

全てのハロゲンのオレフィン性末端基への定量的反応のために、THF中に溶かし、4倍過剰のK-*t*-ブタノレートを加え、かつ還流下に24時間加熱する。K-*t*-ブタノレートの代わりに*n*-アルコールのナトリウム塩を使用すると、H₂C=C(CH₃)-CH₂-末端基と共に僅かな(CH₃)₂C=CH-末端基(そのエポキシ化剤に対する反応性は非-末端二重結合の反応性よりも明らかに大きくかつ従って同様に円滑にエポキシ化される)が生じる。

実験:

分析:

テレケルの特徴づけのために、塩素測定、GPC-測定及び¹H-NMR-スペクトルを使用した。

C₄-末端を有するテレケル

¹H-NMR-分光法では、末端基のプロトン

エポキシ-末端基を有するテレケル

エポキシ化の際に、末端CH₂=C(CH₃)-基は相当するエポキシ基に変換される。 $\delta = 2.65$ 及び 2.55 ppm (A B-スピン系)におけるエポキシ基の信号に対する $\delta = 4.85$ 及び 4.62 ppm (A B-スピン系)におけるオレフィン性共鳴の強度比から、変換率が測定できる。 5.30 ppmにおける開始剤配列の共鳴に対するエポキシ基-信号の強度比を、官能性の測定に使用した。全てのCH₂=C(CH₃)-CH₂-基の定量的変換において、この比は2だった。 $\delta = 1.1$ 及び 1.4 ppmにおける主鎖の強度比に対するエポキシ-信号の強度比から、重合度の数平均及びそれに伴うMnが計算できる。

〔実施例〕

例 1

C₄-C(CH₃)₂-CH₂-末端基を有するテレケル
乾燥氷冷器を備えた4ℓ-攪拌反応器中で、塩化メチル2.5ℓ、三塩素ホルム素200ml、塩化メチレン100ml及び2,2,5,5-テト

ラメチルジヒドロフラン12.6gを15秒間一緒に攪拌しかつ5分かかつてイソブテン210mlを滴加する。-40℃で6時間攪拌しかつ引き続きメタノール600mlを滴加する。さらに加熱しかつ揮発性成分を蒸発させる。テレケルを、常法で水性後処理する。

例 2

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 末端基を有するテレケル
分子量 M_n 1500 g/mol を有する $\text{Cl}-$ 末端化テレケル100gをTHF 500ml中に溶かししかつK-*t*-ブタノレート75gを加える。混合物を48時間還流下に加熱しかつTHFの除去後にトルオール中に入れ、水で抽出しかつ蒸発濃縮させる。

例 3

2-メチル-2,3-エポキシプロピル-末端基を有するテレケル

分子量1500 g/mol を有するオレフィン性末端基を有するテレケル100gに、*t*-ブタノール中の*t*-ブチルペルオキシドの50%

溶液60g及び金属触媒1gを加え、1時間80℃までかつ引き続き2時間100℃まで加熱する。真空中で蒸発濃縮させる。

例 4

分子量1500 g/mol を有するオレフィン性末端基を有するテレケル20gを、エーテル50ml中に溶かししかつ過酢酸5g、氷酢酸15ml及びエーテル150mlからの混合物中に滴加する。反応混合物を、室温で48時間攪拌する。冷却下に苛性ソーダ液を用いて中和し、 Na_2SO_4 上で乾燥させかつ蒸発濃縮させる。末端基のエポキシ化は、定量的に進行する。

テレケル3個の $^1\text{H-NMR}$ -スペクトルを、第1図に示す。エポキシ-末端基を有するテレケルのスペクトルは、全ての末端二重結合の定量的変換を示している。

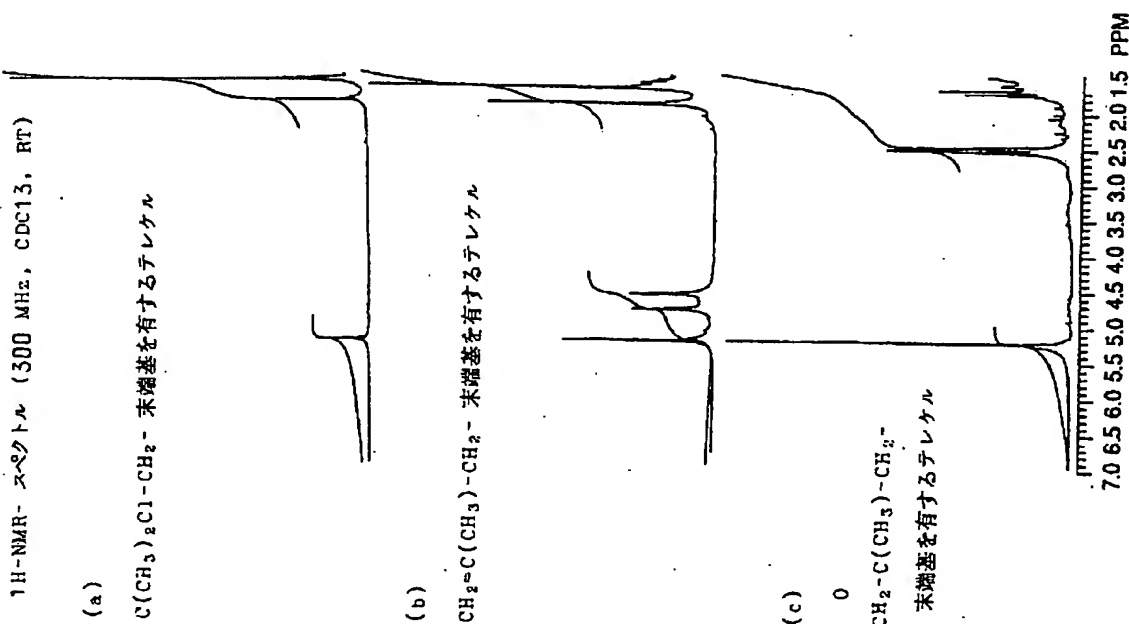
4 図面の簡単な説明

第1図は3種のテレケルの $^1\text{H-NMR}$ -スペクトルを示す図である。

代理人 弁理士 矢野 敏 雄



第1図



0050/40947